

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003599

International filing date: 03 March 2005 (03.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-060904  
Filing date: 04 March 2004 (04.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

04. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 4 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 6 0 9 0 4

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

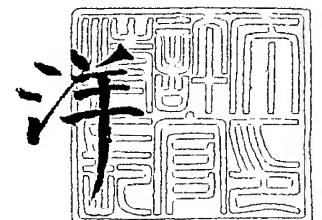
J P 2 0 0 4 - 0 6 0 9 0 4

出 願 人  
Applicant(s): 三 菱 化 学 株 式 有 限 公 司

2 0 0 5 年 4 月 1 4 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 J11423  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07C409/10  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 1 7 番地 1 三菱化学株式会社内  
    【氏名】 隈 圭司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通三丁目 1 0 番地 三菱化学株式会社内  
    【氏名】 鈴木 敬紀  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005968  
    【氏名又は名称】 三菱化学株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100086911  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 重野 剛  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 004787  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

反応器内でクメンを酸素含有ガス存在下に液相酸化して連続的にクメンハイドロパーオキサイドを製造する方法において、該反応器に供給する酸素含有ガス中の酸素濃度が 2 2 m o l % 以上 5 0 m o l % 以下であり、かつ該反応器中の反応液量当たりのクメンハイドロパーオキサイド生産量が  $2 2 \text{ kg} / \text{m}^3 / \text{h r}$  以上であることを特徴とするクメンハイドロパーオキサイドの製造方法。

**【請求項 2】**

反応器に供給する酸素含有ガスが、2 以上のガスを混合してなる混合ガスであることを特徴とする請求項 1 に記載のクメンハイドロパーオキサイドの製造方法。

**【請求項 3】**

反応器に供給する酸素含有ガスが空気と酸素とを混合してなる酸素富化空気であることを特徴とする請求項 1 に記載のクメンハイドロパーオキサイドの製造方法。

**【請求項 4】**

反応器の排ガスの酸素濃度が 2 m o l % 以上 1 0 m o l % 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のクメンハイドロパーオキサイドの製造方法。

**【請求項 5】**

反応器内への酸素含有ガスの供給を、孔ピッチが孔径の 2 倍以上のスパージャーを用いて行うことを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のクメンハイドロパーオキサイドの製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】クメンハイドロパーオキシドの製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、クメンを液相酸化してクメンハイドロパーオキシド（以下「CHP」と略記する。）を製造する方法に係り、特に、酸素濃度の高い酸素含有ガスを反応器に供給することにより反応器中の反応液量当たりのCHP生産量を大幅に高めたCHPの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

CHPはクメン法によるフェノールの製造方法における前駆体であり、クメンの液相酸化により製造されている。

## 【0003】

クメンの液相酸化によるCHPの製造方法には、触媒の不存在下で行う方法（例えば、特許第3107409号公報）、触媒の存在下で行う方法（例えば、特許第3061394号公報）等があり、いずれの場合にも、反応器に供給する酸化剤としての酸素含有ガスには、通常、空気（酸素濃度21mol%程度）が用いられている。即ち、従来法において、クメンの液相酸化の酸化剤として「酸素又は酸素含有ガス」と記述されているが、この記述は原料としての酸素供給源を示すものであり、工業的には、空気が用いられている。これは、反応器に供給する酸素含有ガスの酸素濃度が高いと爆発等の危険性があることが主な理由であり、安全性の面から、また、コスト的な面からも空気が用いられ、酸素を原料とする場合であっても、これを希釈して酸素濃度の低い酸素含有ガスとして反応器に供給しているのが現状である。

【特許文献1】特許第3107409号公報

【特許文献2】特許第3061394号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

従来において、CHPの製造方法については、その反応条件（温度、滞留時間、圧力）の設定（特許第3107409号公報）や、pH条件の設定（特許第3061394号公報）等により、CHPの収率を高める技術についての検討がなされているが、より一層の改良が望まれている。特に、反応器中の反応液量当たりのCHP生産量を高めて反応器の小型化を図ることは工業生産において強く望まれるところである。

## 【0005】

従って、本発明は、クメンの液相酸化によりCHPを製造する方法において、反応器中の反応液量当たりのCHP生産量を高め、必要生産量を得るための反応器の小型化、ないしは既存の反応器における生産量の増大を図る方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明のCHPの製造方法は、反応器内でクメンを酸素含有ガス存在下に液相酸化して連続的にCHPを製造する方法において、該反応器に供給する酸素含有ガス中の酸素濃度が22mol%以上50mol%以下であり、かつ該反応器中の反応液量当たりのCHP生産量が22kg/m<sup>3</sup>/hr以上であることを特徴とする。

## 【0007】

本発明においては、酸素濃度22mol%以上50mol%以下という、空気よりも酸素濃度の高い酸素含有ガスを反応器に供給することにより、液滞留時間の増加や排ガスへの酸素リーク量の減少に伴い、空気を用いる場合に比べて9%以上もCHP生産量を高めることができる。

## 【0008】

前述の如く、従来のCHPの製造方法において、反応原料として「酸素又は酸素含有ガ

ス」との記述はされているが、実際には空気或いは空気と同程度の酸素濃度の酸素含有ガスが反応器に供給されている。これは、酸素濃度の高い酸素含有ガスを用いることは、爆発の危険性があり、一方で、酸素濃度の高い酸素含有ガスを反応器に供給することで反応器中の反応液量当たりのCHP生産量を高めることは全く知られていなかったことによる。

#### 【0009】

本発明者らは、安全性及びコストの面で空気が用いられていたCHPの製造工程において、反応器に酸素濃度の高い酸素含有ガスを供給すると反応器中の反応液量当たりのCHP生産量が向上すること、酸素含有ガスの酸素濃度は、空気よりも高くても、その供給手段に工夫を加えることなどにより、爆発の危険性は十分に回避できること、酸素濃度の高い酸素含有ガスを用いることによるコストアップは、反応器中の反応液量当たりのCHP生産量の向上で十分に相殺して更に収率面における効果が勝ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

#### 【0010】

本発明において、反応器の排ガス（オフガス）中の酸素濃度は2mol%以上10mol%以下であるようにすることが安全性、経済性の面で好ましい。反応器の排ガスとは、反応器に供給されたガスのうち、反応系で消費されることなく反応系から排出されたガスを意味する。例えば、反応器気相部のガス又は反応器から排出されるガスを指す。

#### 【0011】

また本発明においては、反応器内への酸素含有ガスの供給を、孔ピッチが孔径の2倍以上のスパージャーを用いて行うことが好ましい。これにより酸素濃度の高い酸素含有ガスを反応器に供給する場合において、反応系が爆発範囲のガス組成となることを防止して、安全性を高めることができる。

スパージャーとは、複数の孔を有する配管であり、酸素含有ガスを反応器中に均一に分散させ供給するために設置するものである。スパージャーの形状は、特に制限されるものではないが、通常、配管の配置をリング状、格子状若しくは放射状又はそれらの組み合わせとしたものが用いられる。

本発明の孔ピッチとは、スパージャーの孔の中心間距離を意味する。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明のCHPの製造方法によれば、クメンの液相酸化によりCHPを製造する方法において、反応器中の反応液量当たりのCHP生産量を高め、必要生産量を得るための反応器の小型化、ないしは既存の反応器における生産量の増大を図ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0013】

以下に本発明のCHPの製造方法の実施の形態を詳細に説明する。

#### 【0014】

本発明のCHPの製造方法は、反応器に供給する酸素含有ガスとして、酸素濃度22mol%以上50mol%以下という、空気よりも酸素濃度の高い酸素含有ガスを用いることを特徴とする。本発明の方法の実施にあたっては、触媒の不存在下であっても触媒の存在下であってもよい。

#### 【0015】

クメンの液相酸化の反応開始剤としては、特に制限されないが通常CHPが使用される。

#### 【0016】

酸化反応は、直列に配置された複数基の反応器を使用して多段階に行うのが好ましい。本発明では、反応器の数は、特に制限されるものではないが、好ましくは2～5基である。クメンは好ましくは第1反応器に連続的に供給され、第1反応器の反応液は第2反応器に連続的に供給される。以下同様に、第n反応器の反応液は第(n+1)反応器に連続的に供給される。酸素含有ガスは、好ましくは各反応器に連続的に供給される。反応器は気

泡塔タイプのものが一般的であるが、攪拌槽や攪拌気泡塔タイプのものであってもよい。

【0017】

上記の酸化工程において、各反応器の温度は、通常50～120℃の範囲から選択される。各反応器毎に最適温度を採用することもできる。各反応器の圧力は、通常0～1 MPa G（ゲージ圧）、反応器の全滞留時間は3～20時間の範囲から選択される。上記の酸化反応により、CHPの他、ジメチルフェニルカルビノール（DMPC）、アセトフェノン（AP）等が副生する。最終反応器から抜き出される反応液中のCHP及び未反応クメンの通常の濃度は、それぞれ20～50重量%及び50～80重量%である。

【0018】

触媒を使用して酸化反応を行う場合、該触媒としては特に制限されないが、通常アルカリ性物質が用いられる。具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属等の炭酸塩、水酸化物等の化合物が挙げられる。これらの化合物は単独で用いてもよく、2種以上併合して用いてもよい。該アルカリ性物質の使用形態としては、特に制限されないが、通常、水溶液として添加される。これら金属の添加量は通常クメン1トン当たり10 g当量以下、好ましくは0.1～6 g当量がよい。

【0019】

本発明においては、このようなCHPの製造方法において、反応器（第1反応器等）に原料のクメンと共に酸素濃度22 mol %以上50 mol %以下の酸素含有ガスを供給する。この酸素含有ガスの酸素濃度が22 mol %未満では本発明によるCHP生産量の向上効果を得ることができない。反応器に供給される酸素含有ガスの酸素濃度が50 mol %を超えると、排ガスの流量低下が著しくなる傾向にある。例えば反応温度のわずかな低下等の反応条件変動時、排ガスの酸素濃度の上昇による爆鳴気形成のリスクが高くなること、また、取り扱い上の危険を伴うようになり好ましくない。安全性、CHP生産量の両方から、酸素含有ガスのより好ましい酸素濃度は24 mol %以上、特に26 mol %以上であり、45 mol %以下、特に40 mol %以下である。

【0020】

本発明において反応器に供給する酸素含有ガスを製造する方法としては、特に制限されるものではないが、例えば2以上のガスを混合して製造することができる。

【0021】

混合するガスとしては、例えば、窒素、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、水蒸気等の反応に不活性なガス、若しくは、空気、酸素等の反応性のガス、又はこれらの混合されたガスなどが挙げられる。

【0022】

上記例示したガスを2種類以上混合して用いることができる。混合するガスの組み合わせとしては、好ましくは空気と酸素濃度22 mol %を越える酸素含有ガスとの組み合わせ、さらに好ましくは空気と酸素との組み合わせが挙げられる。これらは酸素富化空気として好適に反応に用いられる。

【0023】

該2以上のガスは、予め混合した後に、反応器へ供給することが好ましい。

【0024】

酸素含有ガスの供給量は、用いる酸素含有ガスの酸素濃度等にもよるが、反応器の排ガスの酸素濃度に基づいて制御することが好ましい。

【0025】

反応器の排ガス中の好ましい酸素濃度としては、2 mol %以上、特に3 mol %以上、10 mol %以下、特に8 mol %以下である。反応器のオフガスの酸素濃度が2 mol %未満では反応速度が著しく低下する傾向があり、10 mol %を超えると爆鳴気を形成するリスクが高くなる傾向がある。

【0026】

本発明において、上述のように酸素濃度の高い酸素含有ガスを反応器に供給するスパー

ジャーとしては、孔ピッチが孔径の2倍以上、好ましくは4倍以上のものを用いることが好ましい。孔ピッチの上限は特に制限されないが、孔径の15倍以下が好ましい。反応器の反応液量当たりの酸素含有ガスの流量は、通常8~30nl/hr/lの範囲にある。孔径としては具体的には通常1.0mm以上、好ましくは2.0mm以上、通常8.0mm以下、好ましくは6.0mm以下である。

#### 【0027】

反応系内において高い酸素濃度で炭化水素を酸化すると、系内が爆発ガス組成となり爆発の危険を伴うおそれがある。この爆発ガス組成は、特に、反応系内に大きな酸素の気泡が存在する場合に形成され易い。従って、酸素含有ガスの供給流量にもよるが、通常、スパージャーの孔径を比較的小さく、また孔ピッチを比較的大きくし（孔間隔をあけて）、系内に大きな酸素ガス気泡を形成させないようにすることが好ましい。なお、反応器内に供給された酸素は、反応場に入った瞬間から消費されることから、ある程度の時間を反応場で過ごしたガスには、酸素は少なくなり、安全性は高くなる。

#### 【0028】

なお、本出願人は、反応器内又は反応器出口の反応物を近赤外線スペクトルで組成分析し、この結果に基づいて運転条件の制御を行う方法（特開2003-340270号公報）や、クメンの酸化工程の近赤外分光スペクトルを連続的に測定し、得られた分光スペクトルから物性を解析し、解析された物性に基づいて酸化工程の反応条件を制御する方法を先に提案した（特開2000-53641号公報）が、本発明においても、これらの方法を採用して反応条件や運転条件の制御を行うことが収率の向上又は安全性の向上の面で好ましい。この場合、特に生成物のCHP濃度をモニターしCHP濃度が一定となるように温度又は滞留時間を調整することが好ましい。

#### 【0029】

本発明によれば、従来法よりも酸素濃度の高い酸素含有ガスを用いることにより、反応器中の反応液量当たりのCHP生産量として22kg/m<sup>3</sup>/hr以上、特に23kg/m<sup>3</sup>/hr以上の高いCHP生産量を達成することができる。液相反応の反応器は通常気相部と液相部とを有する。反応器中の反応液量当たりのCHP生産量とは、液相部の単位体積当たり、単位時間当たりのCHP生産量を意味する。

#### 【実施例】

##### 【0030】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

##### 【0031】

##### 実施例1

反応器としては、直径100mm、高さ200mmで容量1Lのオートクレーブ型反応器3基を直列に配置してCHPの製造を行った。

##### 【0032】

第1反応器に供給した原料組成は下記の通りであり、100ml/hrで連続的に供給した。

[原料組成(重量%)]

クメン: 99.0

CHP: 1.0

##### 【0033】

酸素含有ガスとしては空気4.96nl/hrと酸素0.64nl/hrとを混合器で混合した酸素濃度30mol%の酸素含有ガスを、孔径2mm、孔ピッチ10mm、孔数25個のスパージャーより各反応器に連続的に供給した。

##### 【0034】

各反応器の反応圧力を0.4MPa（ゲージ圧）、滞留時間を4hr（全滞留時間12hr）とした。反応温度は、各反応器の排ガスの酸素濃度が5mol%となるように制御した結果、第1反応器105.5℃、第2反応器103.0℃、第3反応器102.0℃



であった。

【0035】

反応器出口の生成物組成を中赤外線スペクトルで連続的にモニターしながら、各反応器の反応液量が400ml（全反応液量1200ml）となるように生成物を90g/hrで連続的に抜き出した。

【0036】

その結果、反応器出口の生成物組成は表1に示す通りであり、表1に示す酸化効率（なお、酸化効率は下記式で算出される。）及び反応器中の反応液量当たりのCHP生産量でCHPの製造を行うことができた。なお、このときの排ガス流量、排ガスへのクメンのリーク量及び排ガスへの酸素のリーク量は表1に示す通りであった。

【0037】

【数1】

$$\text{酸化効率(\%)} = \frac{\text{CHP生成量(モル)}}{\text{CHP生成量(モル)} + \text{DMPC生成量(モル)} + \text{AP生成量(モル)}} \times 100$$

【0038】

上記条件で2週間連続して安定運転を行うことができた。

【0039】

比較例1

実施例1において、酸素含有ガスとして空気（酸素濃度21mol%）を用い、総酸素供給量が実施例1と同量となるように8.0nl/hrの流量で供給し、各反応器の排ガスの酸素濃度が5mol%となるように第1反応器を104.5℃、第2反応器を102.0℃、第3反応器を101.5℃の反応温度とし、生成物拔出量を88g/hrとしたこと以外は同様にしてCHPの製造を行った。

【0040】

このときの生成物組成、酸化効率、反応器中の反応液量当たりのCHP生産量、排ガス流量、排ガスへのクメンのリーク量及び排ガスへの酸素のリーク量は表1に示す通りであった。

【0041】

上記条件で2週間連続して安定運転を行うことができたが、実施例1に比べて液滞留時間の減少及び排ガスへの酸素のリーク量の増加に伴い、CHPの製造効率は劣るものであった。

【0042】

比較例2

実施例1において酸素含有ガスとしては総酸素供給量が実施例1と同量となるように空気1.42nl/hrと酸素1.38nl/hrとを混合器で混合した酸素濃度60mol%の酸素含有ガスを供給し、各反応器の排ガスの酸素濃度が5mol%となるように第1反応器を106.0℃、第2反応器を103.5℃、第3反応器を103.0℃の反応温度とし、生成物拔出量を92g/hrとしたこと以外は同様にしてCHPの製造を行った。

【0043】

このときの生成物組成、酸化効率、反応器中の反応液量当たりのCHP生産量、排ガス流量、排ガスへのクメンのリーク量及び排ガスへの酸素のリーク量は表1に示す通りであった。この結果によると、実施例1に比べて液滞留時間の増加及び排ガスへの酸素リーク量の減少に伴いCHPの製造効率は向上した。しかし、運転開始から、2日目に第1反応器の温度が約1℃低下したことに伴い排ガス酸素濃度が10%を超えたので、運転を停止した。

【0044】

【表 1】

| 例  |      | 実施例 1 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|--|------|-------|-------|-------|
| 生成物組成<br>(重量%)                               | CHP  | 32.6  | 30.4  | 34.8  |
|  | DMPC | 1.86  | 1.63  | 2.14  |
|  | AP   | 0.19  | 0.16  | 0.22  |
|  | クメン  | 65.35 | 67.81 | 62.84 |
| 酸化効率 (%)                                     |      | 93.2  | 93.6  | 92.7  |
| 全反応液量当たりの CHP 生産量<br>(kg/m <sup>3</sup> /hr) |      | 23.6  | 21.6  | 26.0  |
| 排ガス流量 (nl/hr)                                |      | 12.9  | 20.8  | 3.68  |
| 排ガスへのクメンのリーク量<br>(nl/hr)                     |      | 0.52  | 0.82  | 0.15  |
| 排ガスへの酸素のリーク量<br>(nl/hr)                      |      | 0.65  | 1.04  | 0.18  |

## 【0045】

以上の結果から、本発明によれば、反応器中の反応液量当たりの CHP 生産量を高めた上で、安定な CHP の製造を行うことができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 クメンの液相酸化により C H P を製造する方法において、反応器中の反応液量当たりの C H P 生産量を高め、必要生産量を得るための反応器の小型化、ないしは既存の反応器における生産量の増大を図る。

【解決手段】 反応器内でクメンを酸素含有ガス存在下に液相酸化して連続的に C H P を製造する方法において、該反応器に供給する酸素含有ガス中の酸素濃度が 22 mol % 以上 50 mol % 以下であり、かつ該反応器中の反応液量当たりの C H P 生産量が 22 kg / m<sup>3</sup> / h r 以上である C H P の製造方法。

認定・付加情報

|         |                |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2004-060904 |
| 受付番号    | 50400360038    |
| 書類名     | 特許願            |
| 担当官     | 第六担当上席 0095    |
| 作成日     | 平成16年 3月 5日    |

<認定情報・付加情報>

|       |             |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成16年 3月 4日 |
|-------|-------------|

特願 2 0 0 4 - 0 6 0 9 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 9 6 8 ]

|          |                       |
|----------|-----------------------|
| 1. 変更年月日 | 2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日 |
| [変更理由]   | 住所変更                  |
| 住 所      | 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号   |
| 氏 名      | 三菱化学株式会社              |